

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-172565

(P2001-172565A)

(43)公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 D 183/00
171/02
H 0 1 L 21/312

識別記号

F I
C 0 9 D 183/00
171/02
H 0 1 L 21/312

テマコード(参考)
4 J 0 3 8
5 F 0 5 8
C

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全13頁)

(21)出願番号 特願平11-360291

(22)出願日 平成11年12月20日(1999.12.20)

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 杉浦 誠
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 篠田 智隆
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 川井 淳司
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

(57)【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の機械的特性やクラック耐性、溶液の保存安定性に優れ、かつ低い比誘電率を示す膜形成用組成物を得る。

【解決手段】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で

$R^{3b} (R^4O)^{3-b} Si - (R^7)_d - Si (OR^5)^{3-c} R^6c \dots (1)$
(R^3 , R^4 , R^5 および R^6 は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なっていてもよく、0~2の数を示し、 R^7 は酸素原子または $- (CH_2)_n -$ で表される基を示し、 n は1~6を、 d は0または1を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を上記(A-1)成分

表される化合物および

$R^{1a} Si (OR^2)^{4-a} \dots (1)$

(R^1 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 a は0~2の整数を表す。) (A-2) 下記一般式(2)で表される化合物

$R^{3b} (R^4O)^{3-b} Si - (R^7)_d - Si (OR^5)^{3-c} R^6c \dots (2)$

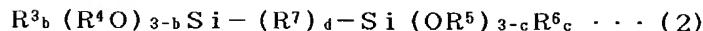
および(A-2)成分中のアルコキシル基1モルに対して0.00001~0.001モルの有機酸と上記(A-1)成分および(A-2)成分中のアルコキシル基1モルに対して0.8~2.5モルの水との存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物ならびに(B)有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物および



(R^3 , R^4 , R^5 および R^6 は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なっていてもよく、0~2の数を示し、 R^7 は酸素原子または $- (CH_2)_n -$ で表される基を示し、 n は1~6を、 d は0または1を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を上記(A-1)成分および(A-2)成分中のアルコキシル基1モルに対して0.00001~0.001モルの有機酸と上記(A-1)成分および(A-2)成分中のアルコキシル基1モルに対して0.8~2.5モルの水との存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物ならびに(B)有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

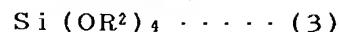
【請求項2】 ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種をさらに含有することを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (B) 成分がプロピレングリコールモノアルキルエーテルが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

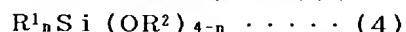
【請求項4】 ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物が、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 有機酸がカルボキシル基を含有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項6】 (A-1) 成分および(A-2)成分からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が下記一般式(3)で表される化合物および下記一般式(4)で表される化合物からなることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。



(R^2 は、1価の有機基を示す。)



(R^1 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 n は1~2の整数を表す。)

【請求項7】 一般式(3)で表される化合物がテトラ

* (R^1 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 a は0~2の整数を表す。) (A-2) 下記一般式(2)で表される化合物



※メトキシシラン、テトラエトキシシランから選ばれる少なくとも1種であり、一般式(4)で表される化合物がメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランであることを特徴とする請求項6記載の膜形成用組成物。

【請求項8】 一般式(3)で表される化合物と一般式(4)で表される化合物の使用割合が、一般式(4)で表される化合物100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、一般式(3)で表される化合物の含有量が5~60重量部であることを特徴とする請求項6記載の膜形成用組成物。

【請求項9】 請求項1~8記載の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の機械的特性やクラック耐性、溶液の保存安定性に優れ、かつ低い比誘電率を示す膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで以て形成されたシリカ(SiO_2)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低比誘電率で機械的強度に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

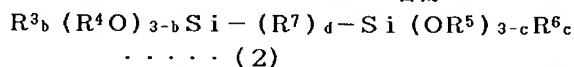
【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低比誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以

上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】また、WO96/00758号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在下で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

*



(R^3 , R^4 , R^5 および R^6 は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なっていてもよく、0~2の数を示し、 R^7 は酸素原子または $-(\text{CH}_2)_n-$ で表される基を示し、 n は1~6を、 d は0または1を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を上記(A-1)成分および(A-2)成分中のアルコキシル基1モルに対して0.00001~0.001モルの有機酸と上記(A-1)成分および(A-2)成分中のアルコキシル基1モルに対して0.8~2.5モルの水の存在下で加水分解し、縮合した加水分解錯合物ならびに(B)有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】(A) 成分

(A-1) 成分

上記一般式(1)において、 R^1 および R^2 の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、 R^1 は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分歧していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げができる。

※50 キシシラン、ビニルトリ-*n*-ブトキシシラン、ビニル

*【0006】しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合せた場合、塗膜の機械的特性やクラック耐性、溶液の保存安定性、塗膜の低い比誘電率などをバランスよく有するものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の機械的特性やクラック耐性、溶液の保存安定性に優れ、低い比誘電率示す層間絶縁膜用材料を提供すること目的とする。

【0008】本発明は、(A)(A-1)下記一般式(1)で表される化合物



(R^1 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 a は0~2の整数を表す。) および(A-2)下記一般式(2)で表される化合物

※【0010】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-*n*-ブロボキシシラン、トリ-i so-ブロボキシシラン、トリ-*n*-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-*n*-ブロボキシシラン、フルオロトリ-*i* so-ブロボキシシラン、フルオロトリ-*n*-ブトキシシラン、フルオロトリ-*s* ec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-ブロボキシシラン、テトラ-i so-ブロボキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-ブロボキシシラン、メチルトリ-i so-ブロボキシシラン、メチルトリ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-ブロボキシシラン、エチルトリ-i so-ブロボキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブロボキシシラン、ビニルトリ-i so-ブロボ

30

トリメトキシシラン、メチルトリ-*n*-ブロボキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-ブロボキシシラン、エチルトリ-i so-ブロボキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブロボキシシラン、ビニルトリ-i so-ブロボ

トリメトキシシラン、ビニルトリ-*n*-ブトキシシラン、ビニル

トリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチル-i-トリエトキシシラン、sec-ブチル-tert-n-ブロポキシシラン、sec-ブチル-tert-iso-ブロポキシシラン、sec-ブチル-tert-ブトキシシラン、sec-ブチル-tert-sec-ブトキシシラン、sec-ブチル-tert-sec-ブトキシシラン、sec-ブチル-tert-sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブロポキシシラン、sec-ブチル-tert-iso-ブロポキシシラン、sec-ブチル-tert-sec-ブトキシシラン、sec-ブチル-tert-sec-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブロポキシシラン、t-ブチルトリ-tert-iso-ブロポキシシラン、t-ブチルトリ-tert-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-sec-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブロポキシシラン、t-ブチルトリ-tert-iso-ブロポキシシラン、t-ブチルトリ-tert-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-sec-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブロポキシシラン、t-ブチルトリ-tert-iso-ブロポキシシラン、t-ブチルトリ-tert-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-sec-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-アミノブロピルトリメトキシシラン、t-アミノブロピルトリエトキシシラン、t-アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、t-アグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、t-アーテリフロロブロピルトリメトキシシラン、t-アーテリフロロブロピルトリエトキシシランなど；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルージ-n-ブロポキシシラン、ジメチルージ-iso-ブロポキシシラン、ジメチルージ-n-ブトキシシラン、ジメチルージ-sec-ブトキシシラン、ジメチルージ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメト

キシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルージー-*n*-プロポキシシラン、ジエチルージー-*n*-ブトキシシラン、ジエチルージ-sec-ブトキシシラン、ジエチルージ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロピルージー-*n*-ブロボキシシラン、ジ-*n*-プロピルージー-*i*so-ブロボキシシラン、ジ-*n*-プロピルージー-*n*-ブトキシシラン、
10 ラン、ジ-*n*-プロピルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-*n*-プロピルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-*n*-プロピルージ-フェノキシシラン、ジ-*i*so-ブロピルジメトキシシラン、ジ-*i*so-ブロピルジエトキシシラン、ジ-*i*so-ブロピルージー-*n*-ブロボキシシラン、ジ-*i*so-ブロピルージ-*i*so-ブロボキシシラン、ジ-*i*so-ブロピルージー-*n*-ブトキシシラン、ジ-*i*so-ブロピルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-*i*so-ブロピルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-*i*so-ブロピルージー-フェノキシシラン、
20 ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルージ-*n*-ブロボキシシラン、ジ-*n*-ブチルージ-*i*so-ブロボキシシラン、ジ-*n*-ブチルージ-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチルージ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-*n*-ブロボキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-*i*so-ブロボキシシラン、
30 ジ-sec-ブチルージ-*n*-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-*n*-ブロボキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-*i*so-ブロボキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-*n*-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルージ-エトキシシラン、ジフェニルージ-*n*-ブロボキシシラン、ジフェニルージ-*i*so-ブロボキシシラン、ジフェニルージ-*n*-ブトキシシラン、ジフェニルージ-sec-ブトキシシラン、ジフェニルージ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、アーアミノプロピルトリメトキシシラン、アーアミノプロピルトリエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
40 シドキシプロピルトリエトキシシラン、アーテリフロロ
50

プロピルトリメトキシシラン、 γ -トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；を挙げることができる。好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラ-i so-プロポキシシラン、テラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- n -プロポキシシラン、メチルトリ-i so-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシランであり、特に好ましくはテトラメトキシシラン、テラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0011】(A-2) 成分

上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。また、一般式(2)のR⁷である2価の有機基としては、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基などを挙げることができる。一般式(2)のうち、R⁷が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシシロキサン、ヘキサエトキシシロキサン、ヘキサフェノキシシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 1, 3,

キサンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシシロキサン、ヘキサエトキシシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 1-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 1-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなど、好ましい例として挙げができる。一般式(2)においてdが0の化合物としては、ヘキサメトキシシラン、ヘキサエトキシシラン、ヘキサフェニキシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2-テトラメチルジシラン、1, 1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2-テトラメチルジシラン、1, 1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2-テトラフェニルジシラン、1, 1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2-テトラエトキシ-1, 1, 2-テトラメチルジシランなどを、一般式(2)においてR⁷が-(CH₂)_n-で表される基の化合物としては、ビス(ヘキサメトキシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノキシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(ヘキサメトキシリル)エタン、ビス(ヘキサエトキシリル)エタン、ビス(ヘキサフェノキシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、

ビス(メトキシジフェニルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1,3-ビス(ヘキサメトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(ヘキサエトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)プロパン、1,3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパンなどと挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシシリル、ヘキサエトキシシリル、ヘキサフェニキシシリル、1,1,2,2-テトラメトキシ-1,2-ジメチルジシリル、1,1,2,2-テトラエトキシ-1,2-ジメチルジシリル、1,1,2,2-テトラメトキシ-1,2-ジフェニルジシリル、1,1,2,2-テトラエトキシ-1,2-ジフェニルジシリル、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラメチルジシリル、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-テトラメチルジシリル、1,2-テトラフェニルジシリル、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルジシリル、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A-1)成分および(A-2)成分としては、上記(A-1)成分および(A-2)成分、もしくはいずれか一方を用い、(A-1)成分および(A-2)成分はそれぞれ2種以上用いることができる。

【0012】本発明において、(A-1)成分および(A-2)成分からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が下記一般式(3)で表される化合物および下記一般式(4)で表される化合物からなることが特に好ましい。

$\text{Si}(\text{OR}^2)_4 \dots \dots \quad (3)$

(R^2 は、1価の有機基を示す。)

$\text{R}_1^n \text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n} \dots \dots \quad (4)$

(R^1 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 n は1~2の整数を表す。)さらに一般式(3)で表される化合物がテトラメトキシシリラン、テトラエトキシシリランから選ばれる少なくとも1種であり、一般式(4)で表される化合物がメ

チルトリメトキシシリラン、メチルトリエトキシシリラン、ジメチルジメトキシシリラン、ジメチルジエトキシシリランであることが好ましい。一般式(3)で表される化合物と一般式(4)で表される化合物の使用割合は、一般式(4)で表される化合物100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、一般式(3)で表される化合物の含有量が5~60重量部である。

【0013】本発明において、加水分解とは、上記(A-1)成分および(A-2)成分に含まれる $\text{R}^2\text{O}-\text{基}$ 、 $\text{R}^4\text{O}-\text{基}$ 、および $\text{R}^5\text{O}-\text{基}$ すべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。本発明において縮合とは(A-1)成分および(A-2)成分の加水分解物のシラノール基が縮合して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも生成することを包含した概念である。

【0014】本発明において、(A)成分は(A-1)成分および(A-2)成分を溶剤に溶解し、有機酸触媒と水の存在下で(A-1)成分および(A-2)成分の加水分解を行なうことより製造する。

【0015】本発明に使用することのできる有機溶剤としては、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルベンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-ブチルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-アプロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ベンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトアルコール、アセトフェノン、フェンチョンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシリエーテル、2-エチルヘキシリエーテル、エチレンオキシド、1,2-ブロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチル

11

エーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-ブロビル、酢酸i-ブロビル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペニチル、酢酸sec-ペニチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペニチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸

50

12

ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオニアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げができる。これらのうちではプロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルを挙げることができ、特に好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどが好ましい。有機溶媒は(A-1)成分および(A-2)成分の合計量100重量部に対して、通常100～5000重量部、好ましくは120～4000重量部使用する。

【0016】本発明において使用する有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、無水マレイン酸の加水分解物、無水フタル酸の加水分解物等を挙げができる。これらの中で、カルボキシル基を有する化合物が好ましく、酢酸、シュウ酸、マレイン酸、ギ酸、マロン酸、無水マレイン酸の加水分解物が特に好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0017】有機酸の使用割合は、(A-1)成分および(A-2)成分中のアルコキシル基1モルに対して0.00001～0.001モルが好ましく、0.0001～0.0009モルが特に好ましい。有機酸の使用割合が0.00001モル未満であると、塗膜の塗布性に劣り、0.001モルを超えると塗膜のクラック耐性が低下することがある。また、有機酸は、前記溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。

【0018】上記(A-1)成分および(A-2)成分を加水分解、縮合させる際に、(A-1)成分および(A-2)成分中のアルコキシル基1モルに対して0.

8~2.5モルの水を用いることが好ましく、0.8~2モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.8モル未満であると塗膜のクラック耐性が劣り、2.5モルを超えると塗膜の塗布均一性が劣る場合がある。さらに、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。本発明において、(A-1)成分および(A-2)成分を加水分解するときの温度は通常0~100℃、好ましくは15~80℃である。なお、(A)成分の加水分解縮合物の重量平均分子量は、通常、700~10,000、好ましくは700~8,000程度である。

【0019】(B)成分

本発明の膜形成用組成物は(A)成分である加水分解縮合物と有機溶媒となからる。ここで使用できる有機溶媒としては、前記(A)成分の合成時に使用した有機溶媒と同様のものを上げることができるが、特に好ましくはプロピレングリコールモノアルキルエーテルである。プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルを挙げることができ、特に好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルである。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。本発明において、(A)成分の合成時に溶剤として(B)成分を使用した場合には、反応液をそのまま使用することができるが、(B)成分以外の溶剤を使用した場合には、溶剤の50重量%以上が(B)成分となるように溶剤を置換する必要がある。

【0020】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記のような成分を含有してもよい。

その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30μ、好ましくは10~20μ、固体分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合

10

20

30

40

50

物、テンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物などを挙げることができる。

【0021】ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

-(A)n-(B)m-

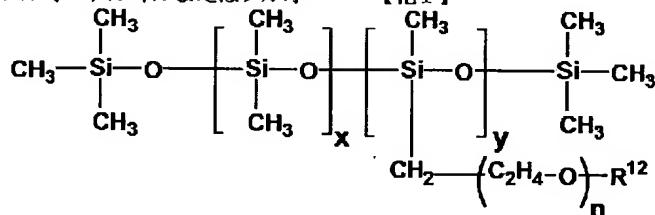
-(A)n-(B)m-(A)l-

(式中、Aは-CH₂CH₂O-で表される基を、Bは-CH₂CH(CH₃)O-で表される基を示し、nは1~90、mは10~99、lは0~90の数を示す)これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0022】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げること

ができる。

【0023】フッ素系界面活性剤としては、例えば1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホニアミド)プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホニアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオ*



(式中、R₁₂は水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~20の整数であり、x、yはそれぞれ独立に2~100の整数である。)

界面活性剤の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)100重量部に対して通常0.0001~10重量部である。

【0026】本発明において、膜形成用組成物中の沸点100°C以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100°C以下のアルコールは、上記(A-1)成分ならびに(A-2)成分の加水分解および/またはその縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

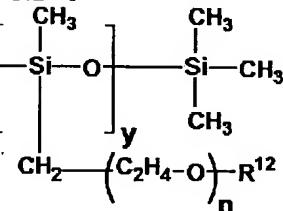
【0027】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際に※50

*ロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-1000、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15(株ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。

【0024】シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることができる。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAに相当する下記一般式(6)で表される重合体が特に好ましい。

【0025】

【化1】



※は、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレーなどの塗装手段が用いられる。

【0028】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5 μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~3 μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600°C程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができる。加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0029】このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、比誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRA M、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶

17

縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

【0031】重量平均分子量 (M_w)

下記条件によるゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物 1 g を、100 cc のテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル 150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工 (株) 製の SHODEX A-80M (長さ 50 cm)

測定温度：40°C

流速：1 cc/分

【0032】機械的強度 (弾性率)

8インチシリコンウエハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに400°Cの減圧 (50 mTorr) の真空オーブンで60分基板を焼成した。得られた膜の弾性率は、ナノインデンター XP (ナノインストルメント社製) を用いて、連続剛性測定法により測定した。

耐クラック性

8インチシリコンウエハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布した。この際、硬化後の塗膜の膜厚が 1.3 μm なるように膜厚を調整した。この塗膜を、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに400°Cの減圧 (50 mTorr) の真空オーブンで60分基板を焼成した。

得られた塗膜の一部をナイフで傷を付け、純水中に2時間浸漬した。塗膜中のナイフの傷跡を顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

：クラックの伝搬認められない。

×：クラックの伝搬認められる。

【0033】比誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに400°Cの減圧 (50 mTorr) の真空オーブンで60分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、比誘電率評価用基板を作製した。比誘電率は、

10

18

横川・ヒューレットパッカード (株) 製の HP 1645 1B 電極および HP 4284A プレシジョン LCR メーター用いて、10 kHz における容量値から算出した。

【0034】溶液の保存安定性

30°Cで30日保存した膜形成用組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンドル法を用いて、回転数 2,500 rpm、30秒の条件下で以て塗布した。その後、90°Cの温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを3分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、窒素雰囲気 200°C の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを3分間加熱し、シリコンウエハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計 (Rudolph Technologies 社製、Spectra Laser 2000) を用いて塗膜面内で 50 点測定した。得られた膜厚の膜厚を測定し、下式により求めた膜厚増加率により、保存安定性を評価した。

$$\text{膜厚増加率 (\%)} = ((\text{保存後の膜厚}) - (\text{保存前の膜厚})) \div (\text{保存前の膜厚}) \times 100$$

○：膜厚増加率 5% 以下

×：膜厚増加率 5% 超える

【0035】合成例 1

石英製セバラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシラン 205.50 g とテトラメトキシシラン 85.51 g を、プロピレンジコールモノエチルエーテル 426 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度 60°C に安定させた。次に、無水マレイン酸 0.013 g を溶解させたイオン交換水 182 g を 1 時間かけて溶液に添加した。その後、60°C で 2 時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。50°C で反応液からメタノールを含む溶液を 360 g エバボレーションで除去し、反応液①を得た。なお、メチルトリメトキシランおよびテトラメトキシシランのアルコキシル基 1 モルに対して無水マレイン酸は 0.000020 モル、水は 1.49 モルに相当する。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,000 であった。

【0036】合成例 2

石英製セバラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシラン 205.50 g とテトラメトキシシラン 85.51 g を、プロピレンジコールモノメチルエーテル 426 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度 60°C に安定させた。次に、無水マレイン酸 0.63 g を溶解させたイオン交換水 182 g を 1 時間かけて溶液に添加した。その後、60°C で 2 時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。50°C で反応液からメタノールを含む溶液を 360 g エバボレーションで除去し、反応液②を得た。なお、メチルトリメトキシランおよびテトラメトキシシランのアルコキシル基 1

50

モルに対して無水マレイン酸は0.00095モル、水は1.49モルに相当する。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,300であった。

【0037】合成例3

合成例1において、イオン交換水の使用量を109gとした以外は合成例1と同様にして、反応液③を得た。なお、メチルトリメトキシランおよびテトラメトキシランのアルコキシル基1モルに対して無水マレイン酸は0.000020モル、水は0.89モルに相当する。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、970であった。

【0038】合成例4

合成例1において、イオン交換水の使用量を291gとした以外は合成例1と同様にして、反応液④を得た。なお、メチルトリメトキシランおよびテトラメトキシランのアルコキシル基1モルに対して無水マレイン酸は0.000020モル、水は2.38モルに相当する。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,350であった。

【0039】比較合成例1

合成例1において、無水マレイン酸の使用量を0.002gとした以外は合成例1と同様にして、反応液①を得た。なお、メチルトリメトキシランおよびテトラメトキシランのアルコキシル基1モルに対して無水マレイン酸は0.0000030モル、水は1.49モルに相当する。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、550であった。

比較合成例2

合成例1において、無水マレイン酸の使用量を4.2gとした以外は合成例1と同様にして、反応液②を得た。なお、メチルトリメトキシランおよびテトラメトキシランのアルコキシル基1モルに対して無水マレイン酸は0.006モル、水は1.49モルに相当する。この

10

ようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、2,200であった。

比較合成例3

合成例1において、イオン交換水の使用量を84gとした以外は合成例1と同様にして、反応液⑥を得た。なお、メチルトリメトキシランおよびテトラメトキシランのアルコキシル基1モルに対して無水マレイン酸は0.000020モル、水は0.69モルに相当する。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、800であった。

比較合成例4

合成例1において、イオン交換水の使用量を360gとした以外は合成例1と同様にして、反応液⑦を得た。なお、メチルトリメトキシランおよびテトラメトキシランのアルコキシル基1モルに対して無水マレイン酸は0.000020モル、水は2.95モルに相当する。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、1,470であった。

【0040】実施例1

20 合成例1で得られた反応液①50gにNBX-15 0.005gを溶解し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の弾性率は6.3GPaと機械的強度に優れており、水浸漬後もクラックの伝搬は認められなかった。塗膜の比誘電率を評価したところ、2.78と低い比誘電率を示した。また、溶液保存時の膜厚増加率は4.2%と優れた保存安定性を示した。

【0041】実施例2~6

30 表1に示す組成で膜形成用組成物を作製し、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

【0042】

【表1】

21

22

実施例	反応液	添加剤	弾性率(GPa)	耐クラック性	比誘電率	膜厚増加率(%)
1	反応液①50g	NBX-15 0.005g	6.9	○	2.78	4.2
2	反応液②50g	SH28PA 0.002g, ポリオキシエチレン ポリオキシエチレン ポリオキシエチレン PE61[HO-PEO _n -PPO _m -PEO _n -OH相当]1.25g	6.2	○	2.64	4.1
3	反応液③50g	SH28PA 0.002g, ポリオキシエチレン ポリオキシエチレン ポリオキシエチレン PE61[HO-PEO _n -PPO _m -PEO _n -OH相当]0.75g	3.8	○	2.28	4.7
4	反応液④50g	SH28PA 0.002g, 平均分子量 3,000 のポリオキシエチレン 3.75g	3.6	○	2.19	4.5
5	反応液⑤50g	無し	6.8	○	2.77	4.8

NBX-15 フッ素系界面活性剤

SH28PA シリコーン系界面活性剤

【0043】比較例1

比較合成例1で得られた反応液⑥のみを使用した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。溶液塗布時にピンホール状の欠陥が認められ、得られた塗膜を水浸漬したところ、クラックの伝搬が認められた。

比較例2

比較合成例2で得られた反応液⑦のみを使用した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜を水浸漬したところ、クラックの伝搬が認められた。

比較例3

比較合成例3で得られた反応液⑧のみを使用した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた塗膜*

*を水浸漬したところ、クラックの伝搬が認められ、溶液を保存したところ膜厚増加率が6.4%であった。

比較例4

比較合成例4で得られた反応液⑨のみを使用した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。溶液を保存したところ膜厚増加率が8.3%であり、溶液に濁りが認められた。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、特定量の有機酸と水を用いてアルコキシランの加水分解および/またはその縮合を行うことで、塗膜の機械的特性やクラック耐性、溶液の保存安定性に優れ、低い比誘電率を示す膜形成用組成物(層間絶縁膜用材料)を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ
スアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ
スアール株式会社内

F ターム(参考) 4J038 DF012 DF022 DF042 DL021
DL051 DL071 DL081 DL152
GA07 GA12 JA26 JA37 JA38
JA39 JA40 JA41 JA56 JA57
JA58 JC13 JC25 KA06 KA09
LA02 MA07 MA09 NA11 NA21
NA26
5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH01
AH02